

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int.-Cl.:

C 08 g. 17/003

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 39 b5, 17/003

AB

52

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1570 350

Aktenzeichen: P 15 70 350.1 (C 35705)

Anmeldetag: 27. April 1965

Offenlegungstag: 2. Januar 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 27. April 1964

33

Land: Großbritannien

31

Aktenzeichen: 17332-64

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von synthetischen linearen Polyestern

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec (Kanada)

Vertreter: Bohr, Dipöl.-Ing. H.; Fincke, Dr.-Ing. H.; Patentanwälte,  
8000 München

72

Als Erfinder benannt: Fraser, James Girvan; Monton, Luis Gonzaga;  
Kingston, Ontario (Kanada)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 17. 2. 1969

DT 1570350

© 12. 69 909 881/1562

7/118

Best Available Copy

PATENTANWÄLTE  
DR.-ING. H. FINCKE  
DIPL.-ING. H. BOHR  
DIPL.-ING. S. STAEGER

Formruf: \*26 60 60

8 MÜNCHEN 5, - 8. MAI 1969  
Müllerstraße 31

1570350

Mappe 20070 - Dr.F./F  
Case C-I-L 307

P 15 70 350.1

### B e s c h r e i b u n g

zur Patentanmeldung der

Firma CANADIAN INDUSTRIES LIMITED, Montreal, Kanada  
betreffend

"Verfahren zur Herstellung von synthetischen  
linearen Polyestern"

- - -

Prioritäten: 27. April 1964 - Grossbritannien

- - -

Die Erfindung bezieht sich auf ein neues Verfahren zur Herstellung von synthetischen linearen Polyestern mit niedriger grundmolarer Viskositätszahl, welche ein in feinverteiltem Zustand dispergiertes Pigment, das von Aggregaten oder Klumpen beziehungsweise Stücken von nicht dispergiertem Pigment im wesentlichen frei ist, enthalten. Im besonderen betrifft das erfindungsgemässe Verfahren die Erzeugung von feinverteilten Kohlenstoffteilchen in einem synthetischen linearen Polyester mit niedriger grundmolarer Viskositätszahl.

Neue Unterlagen (Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsges. v. 4. 9. 1962)

909881/1562

-/2

Unter "synthetischen linearen Polyestern" werden filmbildende beziehungsweise faserbildende Kondensationsprodukte von Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, und Glykolen der Reihe  $\text{HO} - \left( \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{H}_{2n} \end{array} \right) - \text{OH}$ , worin n eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist, verstanden. Das wichtigste Beispiel dieser Klasse von Polyestern ist Polyäthylenterephthalat, welches sich sowohl auf dem Filmgebiet als auch auf dem Fasergebiet eines verbreiteten technischen Erfolges erfreute. Aus Polyäthylenterephthalatfasern hergestellte Stoffe beziehungsweise Tuche sind wegen der Leichtigkeit, mit welcher sie gehandhabt beziehungsweise erhalten werden können, verbreitet angenommen und wohlbekannt. Beispielsweise trocknen derartige Stoffe beziehungsweise Tuche nach dem Waschen rasch, widerstehen dem Knittern und haben langdauernde Strapazierfähigkeit beziehungsweise lange Verschleißfestigkeit.

Zur Verwendung in Textilartikeln bestimmte Polyäthylenterephthalatfasern wurden in der Vergangenheit zweckmässig in schwarzer Farbe bereitgestellt, indem in das Polymer in einem frühen Stadium des Polymerisationsverfahrens feinverteilter Russ eingearbeitet worden ist. Dieses schwarze Polymer kann zur Stapelfaserform schmelzgesponnen und anschliessend zur Erzeugung von schwarzen Tuchen beziehungsweise schwarzer Kleidung verwendet werden. Derartige schwarze Stapelfasern können auch mit weissen Fasern vermischt werden, um einen weiten Bereich von grauen Farben zu erhalten, oder als andere Möglichkeit können aus derartiger schwarzer Faser hergestellte

809881/1562

Garne zusammen mit gefärbten Garnen gewebt werden, um "Effektstoffe" beziehungsweise "Effekttuche" zu erzielen. Die Bereitstellung von derartigem schwarzen Polymer und der daraus schmelzgesponnenen Fasern ergibt ein zweckmässiges und wirtschaftliches Mittel zur Erzeugung von schwarzen Stapelfasern beziehungsweise -fäden ohne die Notwendigkeit der Anwendung herkömmlicher Färbeverfahren auf weisse beziehungsweise farblose Fasern beziehungsweise darauf hergestellte Textilien. In ähnlicher Weise können Pigmente anderer Farbe in das Polymer vor dem Schmelzspinnen eingearbeitet werden. Wegen der Notwendigkeit der gründlichen Reinigung der Verarbeitungsbeziehungsweise Fabrikationsvorrichtung zwischen Chargen verschiedener Farbe ist jedoch das Einarbeiten von Pigment in das Polymer vor dem Schmelzspinnen normalerweise nur bei der Herstellung von in grossen Mengen erzeugten Fasern wirtschaftlich gerechtfertigt, wobei schwarze Fasern wegen der verbreiteten Verwendung von schwarzen Fasern im Textilgewerbe ein derartiges Produkt sind.

Die Verwendung von Polyäthylenterephthalatstapelfasern für bestimmte Textilanwendungszwecke wurde in einigen Fällen durch eine als Pilling bekannte Eigenschaft, das heisst die Bildung von kleinen Kugeln an der Oberfläche von Stoffen beziehungsweise Tuchen auf Grund der Ansammlung und Verflechtung von losen Faserenden gehemmt. Es ist beispielsweise in der schwebenden kanadischen Patentanmeldung Nr. 708 138 vorgeschlagen worden, die Neigung zur Pilling bei bestimmten aus derartigen

909881/1562

-4

Stapelfasern hergestellten Textilartikeln durch Vermindern des Molekulargewichtes des Polymers durch ein Faserbehandlungsverfahren herabzusetzen. Es wurde neuerdings in der britischen Patentschrift 868 497 vorgeschlagen, die Kugelbildung durch Spinnen der Stapelfasern aus Polyäthylenterephthalatpolymeren mit einer geringeren Viskosität als die normale Viskosität zu verringern. Derartige Polymere werden im allgemeinen als Polymere mit niedriger grundmolarer Viskositätszahl bezeichnet. Es wurde jedoch festgestellt, dass zwar die aus derartigen Polymeren mit niedriger grundmolarer Viskositätszahl gesponnenen Fasern die vorteilhafte Eigenschaft der Widerstandsfähigkeit gegenüber der Kugelbildung besitzen, die Polymere mit niedriger grundmolarer Viskositätszahl aber gleichzeitig eine sehr schlechte beziehungsweise sehr geringe Russdispersionsbewertung beziehungsweise einen sehr schlechten beziehungsweise sehr geringen Russdispersionsgrad haben, das heisst, dass sich Russteilchen nicht leicht in den ganzen Polymeren gleichmässig dispergieren. Das Schmelzspinnen eines Polymers mit einer schlechten Russteilchendispersion ist, wie es zu erwarten war, wegen der grossen Zahl von vorhandenen Kohlenstoffklumpen beziehungsweise -aggregaten sehr mühselig. Das entstandene Garn war auf Grund einer grossen Zahl von Blasen oder Unvollkommenheiten beziehungsweise Mängeln von schlechter Qualität.

Wie es aus der kanadischen Patentschrift 490 196 nun wohlbekannt ist, können lineare hochpolymerisierte Ester von

909881/1562

-/5

Terephthalsäure und Glykolen (beispielsweise Polyäthylenterephthalat) in der Weise hergestellt werden, dass zuerst Terephthalsäure beziehungsweise ein Ester bildendes Derivat von Terephthalsäure mit einem Glykol zum entsprechenden Glykolester von Terephthalsäure (Umesterungsreaktion) verestert wird und dann aus diesem Ester polymeres Polyäthylenterephthalat (Polymerisationsreaktion) gebildet wird. Zur Herstellung eines schwarzen Polymers in einem derartigen Verfahren ist es notwendig, in irgendeiner Stufe des Verfahrens zum Polymer-System Russ zuzugeben. Da die Disperison von Russ im Glykol normalerweise von guter Qualität ist, ist es zweckmässig, eine verhältnismässig verdünnte Aufschlammung von Russ in Glykol herzustellen, diese in das Umesterungsreaktionsgefäss einzubringen und in dieser Weise das Glykol in der Russaufschlammung als annähernd 50% der für den Ansatz erforderlicher Gesamtglykolbeschickung zu verwerten. Es wurde jedoch festgestellt, dass diese anfänglich gute Glykol/Russ-Dispersion während der Umesterungsreaktion zerstört wird und eine Aggregation der Russteilchen mit dem Fortschreiten der Umesterung erfolgt. Während der Polymerisationsreaktion vermindert sich aber die Zahl der Klumpen beziehungsweise Aggregate von Russ wiederum, wie sich die Viskosität des Polymers erhöht und die Scherwirkung innerhalb des Polymerisationsreaktionsgefässes zunimmt. In dieser Weise verbessert sich die Qualität der endgültigen Kohlenstoffdispersion, wie die Polymerisation bis zur grundmolaren Standardpolymerisationsviskositätszahl fort dauert. Bisher führte jeder Versuch zur Herstellung eines schwarzen Polymers

909881/1562

-/6

mit niedriger grundmolarer Viskositätszahl, das heisst eines für keinem Pilling, unterliegende Fasern bestimmten schwarzen Polymers, zu einem Polymer mit sehr schlechter Kohlenstoffdispersionsbewertung beziehungsweise sehr schlechten Kohlenstoffdispersionsgrad. Dies ist zum grossen Teil auf das Fehlen einer Scherwirkung innerhalb des Reaktionsgefässes wegen der geringen Polymerviskosität und eine daraus folgende Verminderung der Neudispersion beziehungsweise erneuten Dispersion von Russaggregaten zurückzuführen. Ein derartiges eine niedrige grundmolare Viskositätszahl aufweisendes Polymer mit schlecht dispergiertem Russ ist wie bereits erwähnt schwer zu verarbeiten, indem sich auf den Filterbetten von Spinndüsensätzen Kohlenstoffagglomerate bilden, was zu einer kurzen Spinndüsen-satzlebensdauer führt, und darüberhinaus kann das daraus erzeugte Garn übermässig grosse Russabscheidungen in irgendwelchen Teilen enthalten, was Unvollkommenheiten beziehungsweise Fehler oder Blasen und schwache Stellen längs des Fadens herbeiführt.

Es wurde nun festgestellt, dass die die Dispersion von Russ-  
teilchen begleitenden Schwierigkeiten in einem synthetischen  
linearen Polyester, beispielsweise Polyäthylenterephthalat,  
mit niedriger grundmolarer Viskositätszahl ohne Schwierigkei-  
ten behoben werden können.

Demgemäss richtet sich die Erfindung auf die Bereitstellung  
eines Verfahrens, durch welches Russteilchen in einem syntheti-

909881/1562

-/7

schen linearen Polyester mit einer (wie im folgenden festgelegten) grundmolaren Viskositätszahl von 0,35 bis 0,55, vorzugsweise 0,40 bis 0,50, gleichmässig und vollständig dispergiert werden können.

Unter "grundmolarer Viskosität" wird die reduzierte Viskosität des Polymers bei der Konzentration Null verstanden, welche durch Messen der Ausflusszeiten einer Polymerlösung nach aufeinanderfolgenden Verdünnungen mit frischem Lösungsmittel bestimmt werden kann, worauf die reduzierten Viskositäten gegenüber der Konzentration bei der Konzentration Null extrapoliert wird. Die reduzierte Viskosität wird gemäss folgender Formel erhalten:

$$\left( \frac{\text{Ausflusszeit der Polymerlösung}}{\text{Ausflusszeit des Lösungsmittels}} - 1 \right) \times \frac{1}{c}$$

Im vorliegenden Fall wurde die grundmolare Viskositätszahl bei 25°C unter Verwendung von o-Chlorphenol als Lösungsmittel in einem abgewandelten Ostwald-Viskosimeter ermittelt.

Das erfindungsgemässe Verfahren umfasst folgende Stufen: Das Erzeugen eines mit Pigment versehenen synthetischen linearen Polyesters, beispielsweise von Polyäthylenterephthalat, mit normaler grundmolarer Viskositätszahl, das heisst mit einer grundmolaren Viskositätszahl von etwa 0,60 bis 0,70, das Einbringen eines Depolymerisationsmittels, wie eines Glykoles,

909881/1562

-/8



beispielsweise von Äthylenglykol, in das Polymerisationsautoklavengefäß beziehungsweise Polymerisationsdruckgefäß unter sehr schwachem Vakuum zur nahezu augenblicklichen Umsetzung mit dem Polymer und die Depolymerisation desselben zu einer wesentlich niedrigeren grundmolaren Viskositätszahl ohne eine damit verbundene Agglomerierung von Pigmentteilchen sowie das darauffolgende Einstellen der Polymerisationsbedingungen auf die Erzeugung eines Endproduktes mit der erwünschten niedrigen grundmolaren Viskositätszahl.

Bei der praktischen Durchführung gestattet das erfindungsgemäße Verfahren das Fortschreiten der Polymerisation eines normalen Ansatzes von schwarzem Polymer von Äthylenterephthalat, bis die grundmolare Viskositätszahl einen normalen Wert von etwa 0,66 erreicht hat. In diesem Stadium sind jegliche Russaggregate auf Grund der hohen Scherwirkung des sich im viskosen Polymer bewegendem Rührers des Polymerisationsgefäßes gut dispergiert. Es kann dann Äthylenglykol, gegebenenfalls in Anteilen, in das Polymerisationsgefäß eingebracht werden, wo eine fast augenblickliche Depolymerisation des Polymers vor sich geht. Eine derartige Depolymerisation findet hinreichend rasch statt, so dass keine Neuagglomerierung von Russteilchen erfolgt. Durch die Zugabe von Äthylenglykol in Anteilen zum Polymer im Polymerisationsgefäß kann der Depolymerisationsgrad des Polymers genau ermittelt werden, beispielsweise durch Beobachtung der Änderung der dem Rührer innerhalb des Gefäßes zugeführten elektrischen Leistung. Wenn die

909881/1562

- / 9

grundmolare Viskositätszahl unter den erwünschten Stand, das heisst unterhalb etwa 0,45, vermindert worden ist, kann sie durch Anlegen eines vollen Vakuums an das Polymerisationsgefäss wieder erhöht werden.

Die Erfindung wird an Hand des folgenden nicht als Beschränkung aufzufassenden Beispiels näher erläutert.

#### Beispiel

Es wurden in einem rostfreien beziehungsweise korrosionsbeständigen Stahlkessel 100 Teile Dimethylterephthalat mit 23,3 Teilen Äthylenglykol vermischt und auf 150°C erhitzt, um das Dimethylterephthalat zu schmelzen. Dazu wurde unter Rühren eine aus 2 Teilen Russ in 47,7 Teilen Äthylenglykol zusammengesetzte Aufschlammung zugegeben. Diese Aufschlammung ist vorher kontinuierlich durch eine Schallhomogenisierungsvorrichtung während 6 Stunden im Kreislauf geführt und schliesslich durch ein 25 µ-Filter filtriert worden, so dass die Aufschlammung praktisch keine nicht dispergierten Kohlenstoffteilchen enthielt. Zur Dimethylterephthalat/Glykol-Lösung wurde ein geeigneter bekannter Veresterungskatalysator in Lösung zugegeben, um die Umsetzung zu beschleunigen. Methanol wurde aus dem Gefäss entfernt, wie die Temperatur allmählich auf 225°C erhöht wurde, worauf die Entfernung von überschüssigem Glykol folgte. Der Druck wurde allmählich auf 0,5 mm vermindert, während die Temperatur auf 278°C erhöht wurde. Die Temperatur und das Vakuum wurden auf diesen Werten gehalten, bis das die

909881/1562

-/10

dem Rührer im Gefäß zugeführte Leistung messende Wattmeter einen Leistungsaufwand, welcher einer grundmolaren Viskositätszahl von 0,66, wenn das Polymer dann stranggepresst wurde, entsprach, anzeigte. In diesem Zeitpunkt wurde das Vakuum mit trockenem Stickstoffgas entlastet beziehungsweise aufgehoben und es wurde durch Einstellen des Stickstoffstromes und des Ventiles zur Vakuumleitung ein schwaches Vakuum aufrechterhalten. Es wurde 0,67 Teil Äthylenglykol zum Inhalt des Autoklaven zugegeben. Es wurden weitere Anteile von 0,1 Teil Glykol zugegeben, bis der Leistungsaufwand auf einen einer grundmolaren Viskositätszahl von 0,48 entsprechenden Stand vermindert wurde. Es wurde wiederum ein volles Vakuum angelegt und in 10 Minuten entsprach der Leistungsaufwand einer grundmolaren Viskositätszahl von 0,50. Das Polymer (Polymer Nr. 1) wurde stranggepresst.

Ein zweiter Polymersatz (Polymer Nr. 2) wurde in der oben beschriebenen Weise hergestellt, ausgenommen dass das Polymer am Anfang nicht über eine grundmolare Viskositätszahl von 0,50 hinaus polymerisiert, sondern unmittelbar stranggepresst wurde.

Beide der wie oben beschrieben hergestellten Polymere hatten identische grundmolare Viskositätszahlen. Es wurden Mikrotomschnitte mit einer Dicke von 10  $\mu$  aus Polymerschnitzeln von jedem Ansatz hergestellt und bei 400-facher Vergrößerung mit einem Satz von Standardphotographien von Polymerschnitzeln von verschiedener Qualität in Bezug auf Kohlenstoffagglomerate

909881/1562

-/12

verglichen. Eine Bewertung von 1 bezieht sich auf ein Polymer mit wenigen Agglomeraten von 5 bis 10  $\mu$  pro Blickfeld, während eine Bewertung von 4 einem Polymer mit einer grossen Zahl von Agglomeraten mit einer Grösse von 40  $\mu$  pro Blickfeld zugeordnet ist. Es wurde festgestellt, dass das durch das erfindungsgemässe Verfahren hergestellte Polymer mit niedriger grundmolarer Viskositätszahl (Polymer Nr. 1) eine bessere Bewertung als 1 erhielt, während das durch das Standardverfahren hergestellte Polymer mit niedriger grundmolarer Viskositätszahl (Polymer Nr. 2) eine Bewertung von 3 bis 4 hatte.

Polymer Nr. 2 konnte durch den für Polymere mit gut dispergierten Pigmentteilchen normalerweise verwendeten Typ von Filtersatz nicht zufriedenstellend gesponnen werden. Bei Verwendung eines groben weniger wirksamen Filtersatzes war es möglich, aus diesem Polymer gesponnene Fäden zu erhalten. Die erhaltenen Fäden enthielten jedoch eine grosse Zahl von durch die Gegenwart von grossen Kohlenstoffaggregaten verursachte Oberflächenunvollkommenheiten beziehungsweise -fehler. Diese Fehler beziehungsweise Mängel im gesponnenen Garn beeinträchtigten beziehungsweise verschlechterten das Verhalten dieser Fasern bei der anschliessenden Textilverarbeitung.

Andererseits konnte Polymer Nr. 1 leicht unter Verwendung von Standardfiltersätzen gesponnen werden. Das gesponnene Garn enthielt sehr wenig Oberflächenunvollkommenheiten beziehungsweise -fehler und verhielt sich während der Streckstufe und bei der Textilverarbeitung gut.

909881/1562

-/11

BAD ORIGINAL

Es ist klar, dass die wie oben beschriebene Depolymerisation von schwarzem Polymer mit normaler grundmolarer Viskositätszahl nicht auf das Verfahren, durch welches ein Glykol in das Polymerisationsreaktionsgefäß eingebracht wird, beschränkt zu sein braucht. Beispielsweise können andere in der Technik bekannte Depolymerisationsmittel, wie das Äthylenterephthalatmonomer beziehungsweise das Polyäthylenterephthalat entsprechende Monomer oder Dampf, verwendet werden, um die Depolymerisation zu bewirken. Die Verwendung von Äthylenglykol ist jedoch bevorzugt. In ähnlicher Weise muss die Depolymerisationsstufe nicht auf das Autoklavenreaktionsgefäß begrenzt sein, sondern kann beispielsweise beim Spinnen, wie durch Vermischen von schwarzen Schnitzeln mit normaler grundmolarer Viskositätszahl mit einem passenden Depolymerisationsmittel, durchgeführt werden. Die Depolymerisation im Autoklaven ist jedoch wegen der Leichtigkeit und Genauigkeit, mit welcher die grundmolare Viskositätszahl des Polymers gesteuert werden kann, bevorzugt. Darüberhinaus ist es in gleicher Weise klar, dass das erfindungsgemäße Verfahren nicht auf die Dispersion von Russ in einem synthetischen linearen Polyester mit niedriger grundmolarer Viskositätszahl beschränkt ist, sondern auch andere feinverteilte Pigmentzusätze in der angegebenen Weise verwendet werden können.

Patentansprüche

909881/1562

BAD ORIGINAL

- 5 -

13

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von synthetischen linearen Polyestern mit niedriger grundmolarer Viskositätszahl mit darin dispergiertem feinverteiltem Pigmentmaterial, welches im Polyester nicht löslich ist, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Pigmentmaterial zu einem teilweise polymerisierten linearen Polyester zugibt, den linearen Polyester zu einem verhältnismässig hohen Molekulargewichtswert mit einer damit zusammenhängenden Erhöhung der Viskosität und Verbesserung der Disperison des Pigmentmaterialies darin weiter polymerisiert und dann das Molekulargewicht und die Viskosität des mit Pigment versehenen linearen Polyester auf ein erwünschtes niedrigeres Molekulargewicht und auf eine erwünschte niedrigere Viskosität ohne nennenswerte Änderung des Disperisonsgrades des Pigmentmaterialies im Polyester rasch vermindert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Pigmentmaterial Russ verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als synthetischen linearen Polyester einen solchen mit einer grundmolaren Viskositätszahl von 0,35 bis 0,55 erzeugt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verminderung des Molekulargewichtes und der Viskosität des linearen Polyesters durch Zugabe von Äthylenglykol zum Polymer bewerkstelligt.

PATENTANWÄLTE  
DR.-ING. H. FINCKE, DIPL.-ING. H. SCHMIDT  
DIPLOM.-ING. E. STÄBGEN

Neue Unterlagen (Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsge. v. 4. 9. 1922)

909881/1562

BAD ORIGINAL

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**